

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-120816

⑬ Int.Cl.⁴
C 08 F 232/08
210/02

識別記号 庁内整理番号
8319-4J
8319-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑮ 発明の名称 新規な重合体

⑯ 特 願 昭59-242336

⑰ 出 願 昭59(1984)11月19日

⑱ 発 明 者 南 修 治 大竹市御園1丁目2番5号

⑲ 発 明 者 梶 浦 博 一 大竹市御園1丁目2番7号

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 山 口 和

明 細 書

1. 発明の名称

新規な重合体

2. 特許請求の範囲

- (I) (A) 下記一般式(I)で示される多環モノマー成分、必要に応じてエチレンとからなる重合体であつて、



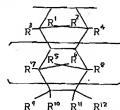
(I)

(ここで R¹ ~ R¹² は水素、アルキル基又はハロゲンであつて各同一又は異なつていてもよく、また R⁴ 又は R¹⁰ と R¹¹ 又は R¹² とは互に環を形成していてもよい。更に n は 2 以上の正数であつて、複数回繰り返される R⁵ ~ R⁹ は各同一又は異なつていてもよい。)

(B) エチレン/多環モノマー成分(モル比)が

95/5 ~ 0/100 であり、

- (C) 多環モノマー成分単位が主として下記一般式(II)で示す構造をとり、



(II)

- (D) 135 °C、テカリン中で測定した極限粘度[η]が 0.005 ~ 20 dl/g、

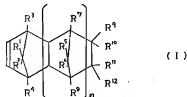
で定義づけられる新規な重合体。

- (E) 更に共重合可能な第3モノマー成分を含む特許請求の範囲第1項記載の新規な重合体。
(F) 第3モノマー成分が多環式モノマー成分単位の50モル%以下である特許請求の範囲第2項記載の新規な重合体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は透明性に優れた耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性及び剛性などの機械的性質のバランスのとれた新規な重合体を提供することを目的とし、更に詳しくは下記の一般式(1)で示される多環モノマー成分を構成単位の1つとする新規な重合体を提供することを目的とする。



(ここで $R^1 \sim R^{12}$ は水素、アルキル基又はハロゲンであつて各同一又は異なつていてもよく、また R^9 又は R^{10} 又は R^{11} 又は R^{12} とは互に環を形成していてもよい。更に n は2以上の正数であつて、複数回繰り返される R^7)

3

結晶構造を微細化するか、もしくは急冷を行つて結晶の成長を止める方法が用いられるが、その効果は十分とは言ひ難い。むしろ造核剤のような第三成分を添加することはポリオレフィンが本来有している優れた塑性を損なう虞もあり、又急冷は装置が大掛かりになるほか、結晶化度の低下に伴つて耐熱性や剛性なども低下する虞がある。

(発明の目的)

そこで本発明者らは、透明性を有しながら耐熱性、耐熱老化性、耐溶剤性、誘電特性、機械的性質のバランスのとれた合成樹脂が得られないか研究を重ねた結果、エチレンと特定の嵩高なモノマーとの共重合体が目的を達成できることを見出し、特願昭59-16995号においてその技術内容を開示した。

本発明は前記の出願において提案した技術の改良に関するものであつて、更に嵩高なモノマー成分を使用した重合体に関する。

(問題を解決するための手段)

すなわち本発明は、

$\sim R^8$ は各同一又は異なつていてもよい。) (従来技術)

透明性に優れた合成樹脂としては、ポリカーボネートやポリメタクリル酸メチルあるいはポリエチレンテフタレートなどが知られている。たとえばポリカーボネートは透明性と共に耐熱性、耐熱老化性、耐衝撃性にも優れた樹脂である。しかし強アルカリに対しては容易に侵されて耐薬品性に劣るという問題がある。ポリメタクリル酸メチルは酢酸エチルやアセトンなどに侵され易く、エーテル中で膨潤を起こし、さらに耐熱性も低いという問題がある。またポリエチレンテフタレートは耐熱性や機械的性質に優れるものの強酸やアルカリに弱く、加水分解を受け易いという問題がある。

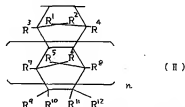
一方、汎用樹脂として有名なポリオレフィンも、耐薬品性、耐溶剤性に優れ、また機械的性質に優れたものが多いが、耐熱性の乏しいものが多く、結晶性樹脂であるが故に透明性に劣る。一般にポリオレフィンの透明性改善には造核剤を添加して

4

(A) 前記一般式(1)で示される多環モノマー成分、更に必要に応じてエチレンとからなる重合体であつて、

(B) エチレン/多環モノマー成分(モル比)が95/5～0/100であり、

(C) 多環モノマー成分単位が主として下記一般式(II)で示す構造をとり、



(D) 135℃で、デカリン中で測定した極限粘度

(η) が0.005～20dl/g、

で定義づけられる新規な重合体に関する。

(新重合体の概要)

本発明の重合体は、実質的に多環モノマー成分又は多環モノマー成分とエチレンとから構成され

る。しかしながら本発明の目的を損わない範囲で、他の共重合可能なモノマー成分をたとえば多環式モノマー成分単位の50モル%以下の範囲で共重合させていてもかまわない。かかる共重合可能なモノマーの具体例としては、たとえばプロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-デセンなどの炭素原子数3以上の α -オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセンなどのシクロオレフィン、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン類、ノルボルネン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、イソブチルノルボルネンなどのノルボルネン類、2,3,3a,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-11H-インデン（一般式（イ））、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-11H-インデン（一般式（ロ））あるいは一般式（イ）において $n=1$ の化合物などの本発明の一般式（I）に含まれないエンドメチレン系化合物あるいは1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノル

ボルネンなどのポリエンを挙げることができる。



(イ)



(ロ)

本発明において定義づけられる重合体は、楕円モノマー成分の種類によつて、多環モノマー成分の単独重合体及び多環モノマー成分とエチレンとのランダム共重合体とに大きく分別できるが、後者の方が本発明の目的のバランスのとれた重合体を得られるので好ましい。

本発明の重合体のエチレン/多環モノマー成分の含有割合（モル比）は95/5から0/100である。このうち高分子量体で物性のバランスが優れるには、90/10~10/90とくに85/15~20/80の範囲が好ましい。

そして多環モノマー成分は、重合体中において主として前記一般式（II）で示すような構造で重合されている。多環モノマー成分が主として前記構造をとるところから、本発明の重合体の炭素価

7

は通常5以下、その多くは1以下である。また前記構造をとることは ^{13}C -NMRによつても裏付けられる。したがつて化学的に安定な構造であり、耐熱老化性に優れた重合体となる。

重合体は、135℃デカリン中で測定した極限粘度（ η ）が0.005~20 dl/gである。とくに硬質樹脂の用途に利用する場合には0.3~20 dl/gとくに0.3~10 dl/g、更には0.8~8 dl/gが好適である。またワツクスの用途に利用する場合には0.01~0.3 dl/g未満、更には0.05~0.2 dl/gが好適である。

重合体の別の性質として、非晶性又は低結晶性好ましくは非晶性であることが掲げられる。したがつて透明性は良好である。一般にはX線による結晶化度が5%以下、好ましくは0%であり、示差走査型熱量計（DSC）で融点が観察されないものが多い。

重合体の別の性質としてガラス転移温度及び軟化温度が高いことが挙げられる。すなわち動的粘弾性測定計（DMA）によるガラス転移温度（ T_g ）

8

が通常80~240℃、多くが100~200℃の範囲内に測定される。またTMA（Thermo-mechanical Analyser：デュボン社製）によつて荷重49g、石英針（直径0.635mm）を用いて昇温速度5℃/minの条件下、針が0.1mm侵入する温度すなわち軟化温度が通常70~220℃、多くが90~190℃の範囲内に測定される。

また重合体の熱分解温度は、熱天びん（TGA：理学電機社製）を用いて窒素気流下で10℃/minの速度で昇温した減量開始温度を熱分解温度とすると、通常350~420℃、多くが370~410℃の範囲内にある。

重合体の密度は、密度勾配管による方法（ASTM D 1505）で通常0.86~1.10 g/cm³、その多くが0.88~1.08 g/cm³の範囲内にある。また屈折率（ASTM D 542）は1.47~1.58、多くが1.48~1.56の範囲内にある。

重合体の電気的性質として、ASTM D 150による誘電率（1 kHz）は1.5~3.0、多くは1.9~2.6、誘電正接は 1×10^{-3} ~ 5×10^{-5} 、多くは

9

10

$5 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-5}$ の範囲内にある。

重合体の表面の硬さを示す尺度としての鉛筆硬度 (J I S ¥ 5401) は 3 B 以上 3 H 以下である。
(利用分野)

本発明の新重合体の具体的な利用分野の一例を示すと、その優れた物理的諸性質を生かして、低分子量体の場合には通常合成ワックスで利用できる分野すなわちろう工用途、マツチ軸木含浸剤、紙加工剤、サイズ剤、ブス化防止剤、酸ボール耐水化剤、化成肥料速効化剤、蓄熱材、セラミックスバインダー、紙コンデンサー・電線・ケーブル等の電気絶縁材、中性子線遮材、繊維加工助剤、建材発水剤、塗料保護剤、つや出し剤、チキントロビー付与剤、鉛筆・クレヨン芯硬度付与剤、カーボンインキ基剤、静電複写用トナー、合成樹脂成形用滑剤、離型剤、樹脂着色剤、ホットメルト接着剤、潤滑用グリスなどを挙げることができる。また高分子量体の場合には、プラスチックレンズ、光ディスク、光ファイバー、ガラス窓用途等の光学分野、透明導電性フィルム・シート、

液晶表示基板、高周波用回路基板、電気アイロンの水タンク、電子レンジ用品等の電気分野、注射器、ピペット、アミナルゲージ等の医療、化学分野、カメラボディ、各種計器類ハウジング、プラスチック磁石、フィルム、シート、ヘルメットなど種々の分野に利用できる。

(成形加工及び安定剤)

本発明の重合体は周知の方法によって成形加工される。たとえば単軸押出機、ベント式押出機、二本スクリュー押出機、円錐二本スクリュー押出機、コニーダー、プラテフィケーター、ミクストルーダー、二軸コンカスクリュー押出機、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクリューレス押出機などを用いて押出成形、射出成形、ブロー成形、回転成形などを行う。また成形加工にあつては、必要に応じて周知の添加剤すなわち耐熱安定剤、光安定剤、帯電防止剤、スリツブ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、合成油、天然油、無機および有機の充填剤、染料、顔料などを添加してもよい。

11

このような添加剤としては、たとえばフエノール系または磺基系酸化防止剤が例示できる。フエノール系酸化防止剤としては、たとえば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアシル (3,3'-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) チオグリコレート、ステアシル-β (4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェノール) プロピオネート、ジステアシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2,4,6-トリス (3,5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルチオ)-1,3,5-トリアジン、ジステアシル (4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル) マロネート、2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス (2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス [6-(1-メチルシクロヘキシル)p-クレゾール]、ビス (3,5-ビス (4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル) ブチリクアジド) グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス (6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4,1,3-

12

トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、ビス (2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル) フェニル) テレフタレート、1,3,5-トリス (2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル) ベンジルイソシアレート、1,3,5-トリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス (メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) プロピオネート) メタン、1,3,5-トリス (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアマレート、1,3,5-トリス [(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ (4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル) フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス (6-tert-ブチル-m-クレゾール) などのフェノール類及び4,4'-ブチリデンビス (2-tert-ブチル-5-メチルフェノール) の炭酸オリゴエ

ステル(例えば重合度2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10など)などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

硫黄系酸化防止剤としてはたとえばジラウリル、ジミリスチル、ジステアリルなどのジアルキルチオジプロピオネート及びブチル、オクチル、ラウリル、ステアリルなどのアルキルチオプロピオネートの多価アルコール(例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシノシアスレート)のエステル(例えばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート)が挙げられる。

また別には含リン化合物を配合してもよく、たとえばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、

ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C₆H₅配合アルキル-4,4'-イソプロピルジフェニルホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチルデニル(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル)ジホスファイト、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピルジフェニルフェノールポリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス(4,4'-ブチルデニル(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル))・1,6-ヘキサジオールジホスファイト、フェニル-4,4'-イソプロピルジフェニルフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス

15

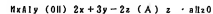
(4,4'-イソプロピルデニル(2-tert-ブチルフェニル))ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(1,3-ジステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、4,4'-イソプロピルデニル(2-tert-ブチルフェニル)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、8,10-ジ-ヒドロ-9-オキサ-10-ホスファエナンスレン-10-オキサイド、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

また6-ヒドロキシシクロマン誘導体たとえばα、β、γ、δの各種トコフェロールやこれらの混合物、2-(4-メチルペンタ-3-エンル)-6-ヒドロキシシクロマンの2,5-ジメチル置換体、2,5,8-トリメチル置換体、2,5,7,8-テトラメチル置換体、2,2,7-トリメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシシクロマン、2,2,5-トリメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロキシシクロマン、2,2,5-トリメチル-6-tert-ブチル-6-ヒド

16

ロキシシクロマン、2,2-ジメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシシクロマンなど、

また別には一般式



(ここでMはHg、CaまたはZn、Aは水酸基以外のアニオン、x、yおよびzは正数、aは0または正数をあらわす)で示される複化合物、たとえば
 $Hg_2Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、
 $Hg_2Al_2(OH)_{20}CO_3 \cdot 5H_2O$ 、
 $Hg_2Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、
 $Hg_2Al_2(OH)_{22}(CO_3) \cdot 4H_2O$ 、
 $Hg_2Al_2(OH)_{16}HPO_4 \cdot 4H_2O$ 、
 $Ca_2Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、
 $Zn_2Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、
 $Zn_2Al_2(OH)_{16}SO_4 \cdot 4H_2O$ 、
 $Hg_2Al_2(OH)_{16}SO_4 \cdot 4H_2O$ 、
 $Hg_2Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ 、などを配合してもよい。

また特表昭55-501181号に開示されている2-ベンゾフランノ系化合物、たとえば3-フェニル

17

18

-2-ベンゾフラン、3-フェニル-5,7-ジ-
ヒドロキ-2-ベンゾフランなどを配合して
もよい。

光安定剤としてはたとえば2-ヒドロキシ-4-
メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-
n-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジ-ヒド
ロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒ
ドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾ
フェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-
ブチル-5'-メチルフェニル-5-クロロベンゾ
トリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-
tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾト
リアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル
フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒド
ロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾ
トリアゾールなどのベンゾトリアゾール類、フェ
ニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサ
リシレート、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ
-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘ
キササシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキ

シベンゾエートなどのベンゾエート類、2,2'-チ
オビス(4-tert-オクチルフェノール)Ni塩、
(2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール
ト))n-ブチルアミンNi、(3,5-ジ-tert-ブ
チル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノ
エチルエステルNi塩などのニッケル化合物類、 α -
シアノ- β -メチル- β -(p-メトキシフェ
ニル)アクリル酸メチルなどの置換アクリロニ
トリル類及びN'-2-メチルフェニル-N-2-エ
トキシ-5-tert-ブチルフェニルシウ酸ジ
アミド、N-2-エチルフェニル-N'-2-エト
キシフェニルシウ酸ジアミドなどのシウ酸ジ
アミド類、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピ
ペリジン)セバシエート、ポリ[(6-(1,1,
3,3-テトラメチルブチル)イミノ)-1,3,5-トリ
アジン-2,4-ジール(4-(2,2,6,6-テトラメ
チルピペリジン)イミノ)ヘキサメチレン]、2-
(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-
ピペリジン)エタノールとコハク酸ジメチルとの
縮合物などのヒンダードアミン化合物類が挙げら

19

れる。

清剤としてはたとえばパラフィンワックス、ポ
リエチレンワックス、ポリプロピレンワックスな
どの脂肪族炭化水素類、カプリン類、ラウリン酸、
ミリスチン酸、パルミチン酸、マージリン酸、ス
テアリン酸、アラキジン酸、ペヘニン酸などの高
級脂肪酸類またはこれらの金属塩類、すなわちリ
チウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネ
シウム塩、カリウム塩など、パルミチルアルコ
ール、セチルアルコール、ステアリルアルコ
ールなどの脂肪族アルコール類、カプロン酸アミド、カ
プリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリル
酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸ア
ミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、
脂肪酸とアルコールとのエステル類、フルオロア
ルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロア
ルキルカルボン酸金属塩などのフッ素化合物類が
挙げられる。

充填剤としては、ガラス繊維、紙又はアルミ
ウムコートガラス繊維、ステンレス繊維、アルミ

20

ニウム繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素繊維、
ケブラー®繊維、超弾性ポリエチレン繊維など
の無機または有機の繊維状充填剤、タルク、炭酸
カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシ
ウム、硫酸マグネシウム、グラファイト、ニッケ
ル粉、銀粉、銅粉、カーボンブラック、銀コ
ートガラスビーズ、アルミニウムコートガラスビ
ーズ、アルミニウムフレーク、ステンレスフレーク、ニ
ッケルコートグラファイトなどの粉末状、粒状、
フレーク状の無機または有機の充填剤が例示でき
る。

(他の重合体とのブレンド)

さらに本発明の新重合体は公知の種々の高分子
量又は低分子量の重合体と配合して使用するこ
とも可能である。かかる重合体の例としては、

(イ) 1個または2個の不飽和結合を有する炭化
水素から誘導される重合体、

具体的にはポリオレフィンたとえば架橋構造を
有していてもよいポリエチレン、ポリプロピレン、
ポリイソブチレン、ポリメチルブテン-1、ポリ

4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、

または前記の重合体を構成するモノマー同志の共重合体たとえばエチレン・プロピレン共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・イソブチレン共重合体、スチレン・イソブチレン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体、エチレンおよびプロピレンとジエンたとえばヘキサジエン、シクロペンタジエン、エチリデンノルボルエンなどとの3元共重合体、

あるいはこれらの重合体のブレンド物、グラフト重合体、ブロック共重合体など、

(ロ) ハロゲン含有ビニル重合体、

具体的にはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロブレン、塩素化ゴムなど、

(ハ) α 、 β -不飽和酸とその誘導体から誘導される重合体、

具体的にはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリ

ル、

または前記の重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえば、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン・アクリル酸エステル共重合体など、

(ニ) 不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体またはアセタールから誘導された重合体、

具体的にはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン、

または前記重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえばエチレン・酢酸ビニル共重合体など、

(ホ) エポキシドから誘導された重合体、

具体的にはポリエチレンオキシドまたはビスグ

2 3

シジルエーテルから誘導された重合体など、

(ヘ) ポリアセタール、

具体的にはポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、コモノマーとしてエチレンオキシドを含むようなポリオキシメチレンなど、

(ト) ポリフエニレンオキシド、

(チ) ポリカーボネート、

(リ) ポリスルフォン、

(ヌ) ポリウレタンおよび尿素樹脂、

(ル) ジアミンおよびジカルボン酸および／またはアミノカルボン酸または相応するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド、

具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12など、

(ヲ) ジカルボン酸およびジアルコールおよび／またはオキシカルボン酸または相応するラクトンから誘導されたポリエステル、

具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1,4-ジメチロール・

2 4

シクロヘキサントレフタレートなど、

(ワ) アルデヒドとフェノール、尿素またはメラミンから誘導された架橋構造を有した重合体、

具体的にはフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂など、

(カ) アルキド樹脂、

具体的にはグリセリン・フタル酸樹脂など、

(コ) 飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポリエステルから誘導され、架橋剤としてビニル化合物を使用して得られる不飽和ポリエステル樹脂ならびにハロゲン含有改質樹脂、

(タ) 天然重合体、

具体的にはセルロース、ゴム、蛋白質、

あるいはそれらの誘導体たとえば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、セルロースエーテルなど、

が例示できる。また合成ワックスとして用いる際には公知の種々のワックスを混合してよいことは

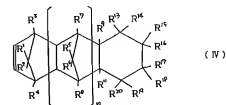
勿論である。

更には本発明の新重合体の分子量の異なるもの同志を混合してもよい。

(モノマー成分)

本発明の重合体を構成するモノマー成分としては、前述の一般式 (I) で示される多環モノマーあるいはエチレンが主体である。

多環モノマー成分を表わす一般式において、 $R^1 \sim R^{12}$ は水素、アルキル基すなわちメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル等の鎖状アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル、あるいはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンであつて各同一又は異なるついてもよい。また R^9 又は R^{10} と R^{11} 又は R^{12} とは互に環を形成していてもよく、たとえば一般式 (III)、(IV) などが例示できる。



(ここで $R^{13} \sim R^{20}$ は水素又はアルキル基であつて各同一または異なるついてもよい。)

かかる多環モノマー成分の具体例としては、次表 I の如きものを例示することができる。

2 7

2 8

表 I

化 学 式	化 合 物 名
	ヘキサシクロ [6,6,1,1 ¹⁴ ,1 ¹⁵ ,0 ²³ ,0 ¹⁴] ヘプタデセン - 4
	12-メチル-ヘキサシクロ [6,6,1,1 ¹⁴ ,1 ¹⁵ ,0 ²³ ,0 ¹⁴] ヘプタデセン - 4
	12-エチル-ヘキサシクロ [6,6,1,1 ¹⁴ ,1 ¹⁵ ,0 ²³ ,0 ¹⁴] ヘプタデセン - 4
	12-イソブチル-ヘキサシクロ [6,6,1,1 ¹⁴ ,1 ¹⁵ ,0 ²³ ,0 ¹⁴] ヘプタデセン - 4
	1,6,10-トリメチル-12-イソブチル-ヘキサシクロ [6,6,1,1 ¹⁴ ,1 ¹⁵ ,0 ²³ ,0 ¹⁴] ヘプタデセン - 4

表 1 (つづき)

化 学 式	化 合 物 名
	ヘプタシクロ (8,7,1 ²⁴ ,1 ⁴⁷ ,1 ⁴⁹ ,0,0 ¹² ,0 ¹⁴) イコセン-5
	ペンタシクロ (8,8,1 ²⁵ ,1 ⁴⁷ ,1 ⁴⁹ ,0,0 ¹² ,0 ¹⁴) ヘンイコセン-5
	オクタシクロ (8,8,1 ²⁵ ,1 ⁴⁷ ,1 ⁴⁹ ,1 ⁴⁹ ,1 ⁴⁹ ,0,0 ¹² ,0 ¹⁴) ドコセン-5
	15-メチル-オクタシクロ (8,8,1 ²⁴ ,1 ⁴⁷ ,1 ⁴⁹ ,1 ⁴⁹ ,0,0 ¹² ,0 ¹⁴) ドコセン-5
	15-エチル-オクタシクロ (8,8,1 ²⁵ ,1 ⁴⁷ ,1 ⁴⁹ ,1 ⁴⁹ ,1 ⁴⁹ ,0,0 ¹² ,0 ¹⁴) ドコセン-5

30

これら以外でも一般式(1)で示されるものであれば如何なるものでもよいが、好ましくは $n=2$ 又は3であり、とくに $n=2$ の多環式モノマー成分が好適である。

(重合方法)

本発明の新重合体を製造するには、多環式モノマー成分又は多環式モノマー成分とエチレンとを周知のチーグラー系触媒により重合すればよい。

本発明において使用されるチーグラー系触媒とは、高活性触媒として知られているマグネシウム化合物に担持されたチタン化合物、あるいはバナジウム系化合物とアルキルアルミニウム系化合物のような還元剤とよりなる触媒である。

マグネシウム化合物に担持されたチタン化合物としては、少なくともマグネシウム、チタンおよびハロゲンを含む複合体であり、マグネシウム化合物とチタン化合物とを加熱もしくは共粉砕などの手段により密に接触せしめて得られる化合物で好ましくは該複合体中に含有されるハロゲン/チタンのモル比が約4を越えるもので、常温に

おけるヘキサン洗浄手段でチタン化合物を実質的に溶解しないものをいう。

良好なる複合体は、ハロゲン/チタン(モル比)が約4を越え、好ましくは約5以上、さらに好ましくは約8以上、マグネシウム/チタン(モル比)が約3以上、好ましくは約5ないし約50、複合体に電子供与体を含む場合は電子供与体/チタン(モル比)が約0.2ないし約6、好ましくは約0.4ないし約3、一層好ましくは約0.8ないし約2であつて、その比表面積が約3 m^2/g 以上、一層好ましくは約40 m^2/g 以上、さらに好ましくは約100 m^2/g 以上である。また、複合体のX線スペクトルが、出発マグネシウム化合物の如何にかかわらず非晶性を示すが、又はマグネシウムジハライドの通常の市販品のそれに比べ、非常に非晶化された状態にあることが望ましい。

複合体を製造する手段の例として、例えば特開昭48-16986号、特開昭50-108385号、特開昭50-126590号、特開昭51-20297号、特開昭51-28183号、特開昭51-92885号、特開昭51-127185号、特開昭

51-136625 号、特開昭52-87489号、特開昭 52-100596号、特開昭 52-104593号、特開昭 52-147688号、特開昭 53-2580号、1975年11月21日付イタリア特許出願などに記載の手段を例示できる。

バナジウム化合物としては、 $\text{VC}_{1\frac{1}{2}}$ 、 VB_{Rd} 、 VCl_2 、 VB_{R_7} 等のハロゲン化バナジウム、 VOCl_3 、 VOBR_3 、 VOCl_2 、 VOBr_3 等のオキシハロゲン化バナジウムあるいは $\text{VO}(\text{OR})_{n-1}\cdot x\text{n}$ (ただし R は炭化水素基、X はハロゲンの、 $0 < n \leq 3$) で表されるバナジウム化合物を挙げることができる。これらの中では炭化水素可溶性のバナジウム化合物としてオキシハロゲン化バナジウム又は $\text{VO}(\text{OR})_{n-1}\cdot x\text{n}$ で示される化合物が好適である。前記 VB_{R_7} に示される化合物においては、Rは脂肪族、脂環族又は芳香族の炭化水素基であり、好ましくは脂肪族の炭化水素基であって原子数1~20と、好くは1~3のものがあり、また $n > 0$ 、 $n < 3$ 、特に好ましくは $1 \leq n \leq 1.5$ の範囲である。このようなバナジウム化合物の例としては、 $\text{VO}(\text{OCCH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OCClH}_3)_2$ 、 $\text{Cl}_2\text{-VO}(\text{CICH}_2)_2$ 、 $\text{VO}(\text{OCtBu})_2$ 、 $\text{VO}(\text{OCiPr})_2$ 、 $\text{VO}(\text{OCMe})_2$ 、 $\text{Cl}_2-\text{VO}(\text{OCMe})_2$

VO (OC₂H₅)₃Cl_{1.5}、VO (OC₂H₅)₂Cl₁、
VO (OC₂H₅)₃、VO (OC₂H₅)_{1.5}Br_{1.5}、
VO (OC₂H₇)₃Cl₂、VO (OC₂H₇)_{1.5}Cl_{1.5}、
VO (OC₃H₇)₂Cl₁、VO (OC₃H₇)₂、
VO (On-C₄H₉)₂Cl₂、VO (On-C₄H₉)₂Cl₁、
VO (Oiso-C₄H₉)₂Cl₁、VO (Osec-C₄H₉)₂、
VO (OC₃H₁₁)_{1.5}Cl_{1.5} あるいはこれらの混合物など
を挙げることができる。これらは VOCI₃ とアル
コールを反応させたり、あるいは VOCI₃ と VO (OR)₃
を反応させることによって容易に得ることができる。

チン系触媒又はバナジウム系化合物と共に使用するアルキルアルミニウム化合物は、一般式 $\text{R}_m\text{AlX}_{3-m}$ (ただし R は炭化水素基、X はハロゲン、 $0 < m \leq 3$) で示される。このアルキルアルミニウム化合物は、たとえばトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライドあるいはこれらの任意の混合物あるいはこれらとアルミニウムトリハライドとの混合物などを示示することができ、

以上示した触媒系の中では、重合の行い易さの面からバナジウム系化合物／アルキルアルミニウム化合物の系が好適である。この系を用いた場合の両者の使用割合はA1/V（モル比）が1以上、好ましくは30以下、とくに好ましくは2～20の範囲にするとよい。

重合は炭化水素媒体中で行われる。たとえばヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油のような脂肪族炭化水素、シクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素を単独で又は混合して溶媒に用いることができる。

重合体は、バナジウム系化合物／アルキルアルミニウム化合物の触媒系を例にとれば、反応媒体中、前記バナジウム化合物が0.05～20、
ミリモル／ℓ、好ましくは0.1～10ミリモル／ℓの濃度になるようにするのが好ましい。またアルキルアルミニウム化合物は、既に述べたようにAl／V（モル比）が1以上、好ましくは30以下、とくに好ましくは2～20となるように調整される。

多環式モノマー成分とエチレンとのランダム共重合体を製造する場合、同モノマー成分の反応媒体中への仕込み量は目的とする共重合体の組成及び反応媒体の種類や重合温度によつても異なるが、一般に反応媒体中のエチレン/多環式モノマー成分のモル比が $1/100 \sim 100/1$ 、好ましくは $1/50 \sim 50/1$ となるように調節される。

重合温度は $-50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、重合圧力は一般には $0 \sim 50\text{kg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $0 \sim 20\text{kg}/\text{cm}^2$ に保持される。また重合体の分子量調整のため適宜、水素のような分子量調節剤を存在させることができる。

实施例1

本発明の内容を好適な実施例でもつて以下に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではなく、その目的が損われない限り如何なる態様も採り得ることは勿論である。

实施例 1

充分乾燥した500mLのセパラルフラスコに撥

伴羽根、ガス吹込管、温度計及び滴下ロートを取り付け充分密塞で置換した。

このフラスコにモレキスラーシープで脱水乾燥したトルエン250mlを入れた。

窒素流通下フラスコに、表1のAの化合物を7.5 g、エチルアルミニウムセスキクロリドを2.5 ミリモル、滴下ロートにジクロロエトキシオキソバナジウムを0.25ミリモル加えた。

ガス吹込管を通して乾燥したエチレン10 ml/hr、窒素40 ml/hrの混合ガスを10℃に制御したフラスコに10分間通した。

滴下ロートからエチルアルミニウムセスキクロリドを滴下して共重合反応を開始し、前記の混合ガスを通しながら10℃で30分間共重合反応を行った。

共重合反応中の溶液は均一透明であり、共重合体の析出は認められなかった。

メタノール5mlを重合体溶液に添加して共重合反応を停止した。

反応停止後の重合液を大量のメタノール中に投

入して共重合体を析出させ、さらにメタノールで洗浄後、60℃で一昼夜真空乾燥し、共重合体 5.3 gを得た。

^{13}C -NMR分析で測定した共重合体中のエチレン組成は59モル%、135℃デカリン中で測定した極限粘度(η)は1.4、ヨウ素価は0.9であつた。

また、力学物性を測定するために、230℃ hot pressにより1mm又は2mm厚さのプレス成形シートを作成した。これらのシートを用いて、X線回折を行つたところ、結晶による散乱は観察されず、結晶化度は0%であつた。また、透明性は、ASTM D 1003-52に準拠した濃度(ヘイズ)計で1mmシートについて測定したところ9%であつた。曲げ弾性率及び曲げ降伏強度は、2mm厚プレスシートを用い、ASTM D 790に準拠して測定したところ、それぞれ $2.5 \times 10^4 \text{ kg/cd}$ 、 810 kg/cd であつた。ガラス転移温度 T_g は、デュボン社製 Dynamic Mechanical Analyser (DMA)により、損失弾性率 E'' を5℃/minの昇温速度で測定し、

3 7

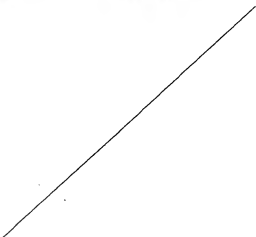
そのピーク温度から求めたところ150℃であつた。さらに融点 T_m は、デュボン社製 990タイプのDSCにより10℃/minの昇温速度で-120℃～400℃の範囲で測定したところ、融解曲線(ピーク)は観察されなかった。電気的性質は、安藤電気製誘電体損測定装置で、1kHzにて測定したところ、誘電率が1.9であり、誘電正接($\tan \delta$)が 2.3×10^{-4} であつた。さらに、耐薬品性及び耐溶剤性を調べるために、室温でプレス成形品を硫酸(97%)、アンモニア水(20%)、アセトン、酢酸エチルなどに20時間浸して外観を観察したところ、色変化、透明性低下、変形、溶解、クラック発生などの性状はまったく見られなかった。

また、デュボン社製 Thermo mechanical Analyser (TMA) で、1mm厚シートの熱変形温度(5℃/min 昇温、荷重49 g、石英針尖 0.635 mm 0.1mm侵入温度)を測定したところ、139℃であつた。さらに、密度勾配管法による密度は、1.032 g/cdであり、アツベ屈折計による屈折率 n_D は1.540であつた。硬さの指標である鉛筆硬

度は、Hであつた。

実施例 2 ～ 15

実施例1においてモノマー成分を表1、共重合条件を表2に記載した如く変える以外は同様な操作を行い、表3の結果を得た。尚、表2、3には実施例1の条件および結果を列記した。

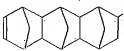
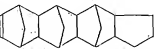
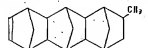
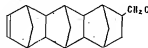


3 9

4 0

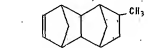
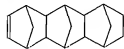
表

1

	化 合 物 名
ア	 $C_{21}H_{34}$ 12-エチル-ヘキサシクロ (6,6,1,1 ¹⁴ ,1 ¹⁰ ,0 ¹² ,0 ¹⁴) ヘプタデセン-4
イ	 ヘプタシクロ (8,7,1 ¹⁵ ,1 ¹⁷ ,0 ¹⁹ ,0 ¹⁶) イコセン-5
ウ	 $C_{19}H_{30}$ 12-メチル-ヘキサシクロ (6,6,1,1 ¹⁴ ,1 ¹⁰ ,0 ¹² ,0 ¹⁴) ヘプタデセン-4
エ	 $C_{19}H_{30}$ 12-イソブチル-ヘキサシクロ (6,6,1,1 ¹⁴ ,1 ¹⁰ ,0 ¹² ,0 ¹⁴) ヘプタデセン-4

41

表 1 (つづき)

	化 合 物 名
オ	 $C_{15}H_{24}$ 9-メチル-テトラシクロ (4,4,0,1 ¹⁵ ,1 ¹⁰) ドデセン-3
カ	 ヘキサシクロ (6,6,1,1,1,0,0) ヘプタデセン-4

42

表 2

例	触 媒		モノマーフィード量		重合体温度 ℃	収 量 g	
	$\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_{1.5}$	エチレン	多環式モノマー			
	ミリモル	ミリモル	g/hr	g			
実施例 1	0.25	2.5	20	ア	7.5	10	5.3
2	↓	↓	30	↓	↓	↓	6.3
3	↓	↓	10	↓	↓	↓	4.2
4	↓	↓	20	イ	↓	↓	5.0
5	↓	↓	30	↓	↓	↓	5.9
6	↓	↓	20	ウ	↓	↓	5.2
7	↓	↓	30	↓	↓	↓	6.0
8	↓	↓	20	エ	↓	↓	4.9
9	↓	↓	30	↓	↓	↓	5.7
10	↓	↓	10	ア/イ	5.0/2.5	↓	3.9
11	↓	↓	20	↓	↓	↓	5.7
12	↓	↓	10	カ	7.5	↓	3.6
13	↓	↓	20	↓	↓	↓	4.8
14	↓	↓	30	↓	↓	↓	5.9
15	3.0	30	90	↓	20	30	3.2

* 1 N_2 のかわりに H_2 を 150 g/hr 流通

43

表 3

	(η) dl/g	エチレン mol%	ヨウ素価	T _g (DMA) °C	軟化温度 (TMA) °C	T _m (DSC) °C	WC (X線) %	熱分解温度 (TGA) °C	密 度 g/cm ³
実施例 1	1.4	59	0.9	150	139	—	0	383	1.032
2	1.6	65	1.0	134	124	—	0	388	1.030
3	1.1	49	0.7	173	167	—	0	385	1.033
4	1.3	55	0.8	164	155	—	0	381	1.036
5	1.7	63	0.9	148	141	—	0	388	1.031
6	1.2	57	0.7	153	142	—	0	384	1.033
7	1.6	67	1.0	133	125	—	0	390	1.025
8	1.3	60	0.9	148	139	—	0	381	1.031
9	1.6	68	0.8	130	127	—	0	382	1.025
10	1.4	47	0.9	170	165	—	0	388	1.035
11	2.0	58	1.1	151	142	—	0	385	1.028
12	1.2	48	1.0	171	166	—	0	389	1.033
13	1.5	57	0.9	156	148	—	0	385	1.029
14	1.8	64	0.8	138	132	—	0	383	1.026
15	0.08	58	0.9	153	140	—	0	379	1.030



* 2  CH_3 : 9-メチル-テトラリン (4,4,0,1^{3a}) ドデセン-3 = 19mol%* 3  CH_3 : 9-メチル-テトラリン (4,4,0,1^{3a}) ドデセン-3 = 13mol%

表 3 (つづき)

	屈折率 n _D	誘電率 (1Hz)	誘電正率 (1Hz) × 10 ³	曲げ弾性 kg/cm ² × 10 ³	曲げ強度 (kg/cm ²)	衝撃強度 H	Haze %	耐薬品性		耐溶剤性	
								炭酸ガス	アセトン	アセトン	酢酸エチル
実施例1	1.540	1.9	2.3	2.5	810	H	9	○	○	○	○
2	1.539	1.9	2.1	2.3	930	H	8	○	○	○	○
3	1.544	2.0	2.6	2.9	1050	2H	10	○	○	○	○
4	1.542	2.0	2.5	2.8	900	2H	9	○	○	○	○
5	1.538	2.3	3.0	2.3	900	H	7	○	○	○	○
6	1.541	2.1	2.8	2.6	850	H	6	○	○	○	○
7	1.536	2.2	3.1	2.1	850	HB	8	○	○	○	○
8	1.544	2.4	3.2	2.6	800	H	7	○	○	○	○
9	1.534	2.3	3.2	2.1	800	HB	6	○	○	○	○
10	1.544	2.3	3.1	2.8	950	2H	7	○	○	○	○
11	1.540	2.4	3.3	2.6	850	H	8	○	○	○	○
12	1.543	2.5	3.4	2.8	1100	2H	8	○	○	○	○
13	1.540	2.3	2.5	2.5	780	H	8	○	○	○	○
14	1.539	2.3	2.7	2.2	870	HB	7	○	○	○	○
15	1.541	2.4	2.5	—	—	2B	9	○	○	○	○

(発明の効果)

本発明の重合体は、以上述べて来たように、従来全く知られていない構造及び組成を課ることによつて透明性、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、機械的性質のいずれもが高いレベルを示し、その利用可能分野も前述したように多岐に亘るのであり、産業界に多大の利益をもたらす。

出願人 三井石油化学工業株式会社
代理人 山 口 和